

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-243412

(43)Date of publication of application : 08.09.2000

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 11-045398

(71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 23.02.1999

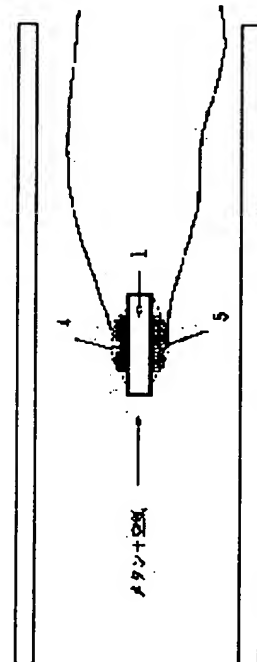
(72)Inventor : HIBINO TAKASHI

(54) SINGLE CHAMBER SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a single chamber solid electrolyte fuel cell capable of prolonging a service life of a cell and reducing manufacturing cost by using an electrode of low cost and an electrolyte having mechanical strength and chemical stability of a practical level.

SOLUTION: This single chamber solid electrolyte fuel cell comprises a solid electrolyte 1 containing stabilized zirconia, a positive electrode 4 composed of a nickel electrode added with cerium oxide of gadolinium dope, and a negative electrode 5 composed of an LSM electrode added manganese dioxide. This fuel cell is capable of generating power even in mixed gas of lower hydrocarbon and air, thus a cell structure is simplified and peripheral materials are reduced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-243412
(P2000-243412A)

(43)公開日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(51)IntCl.⁷

H 0 1 M 8/02
8/12

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02
8/12

テームト(参考)

E 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-45398

(22)出願日 平成11年2月23日(1999.2.23)

(71)出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市長橋区高辻町14番18号

(72)発明者 日比野 高士

愛知県瀬戸市北脇町206-2

(74)代理人 100094190

弁理士 小島 清路

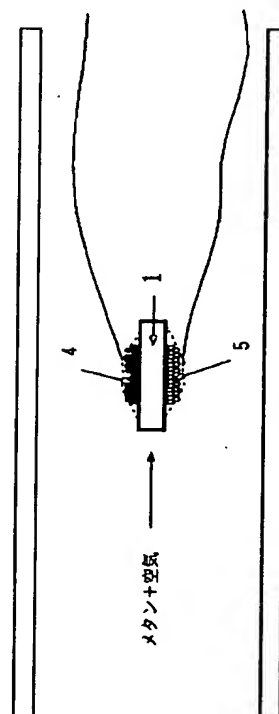
Fターム(参考) 5H026 AA06 EE02 EE12 EE13

(54)【発明の名称】 単室型固体電解質型燃料電池

(57)【要約】

【課題】 実用レベルの機械的強度と化学的安定性を持つ電解質と、安価な電極を使用することにより、電池の長寿命化と低コスト化を同時に達成する単室型方式の固体電解質型燃料電池を提供する。

【解決手段】 本単室型固体電解質型燃料電池は、安定化ジルコニアからなる固体電解質1と、ガドリニウムドープの酸化セリウムを添加したニッケル電極からなる正極4と、二酸化マンガンを添加したL S M電極からなる負極5とを備える。このような燃料電池は、低級炭化水素と空気の混合ガス中でも、燃料電池として発電することが可能であるため、電池構造が単純化され、周辺材料を少なくできる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素イオン伝導性固体電解質の片面にニッケルからなる電極もしくはニッケルに各種金属酸化物を添加した電極、もう片面にストロンチウムをドーブした酸化マンガンランタンからなる電極もしくは酸化マンガンランタンに各種金属酸化物を添加した電極を取り付けた単室型電池構造を持ち、メタンをはじめとする低級炭化水素と空気の混合ガスを導入することにより、均一ガス中でも電圧が得られ、電流を安定に取り出すことが可能なことを特徴とする単室型固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 酸素イオン伝導性固体電解質の同一面にニッケルからなる電極もしくはニッケルに各種金属酸化物を添加した電極と、ストロンチウムをドーブした酸化マンガンランタンからなる電極もしくは酸化マンガンランタンに各種金属酸化物を添加した電極とを取り付けた単室型電池構造を持ち、メタンをはじめとする低級炭化水素と空気の混合ガスを導入することにより、均一ガス中でも電圧が得られ、電流を安定に取り出すことが可能なことを特徴とする単室型固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、単室型と装置構造が単純であるため、これまで必要とされてきた周辺部材を使用しなくてもよい単室型固体電解質型燃料電池に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、燃料ガスと空気からなる混合ガス中でも安定に発電できるため、従来の装置からガスシール材とセパレータ材を取り除くことを可能にし、同時にこのような発電を行うためにこれまで使用されてきた非実用的な電極材のかわりに、長寿命と低コストが期待できる、ニッケルベース負極、ストロンチウムをドーブした酸化マンガンランタン（通称LSM）ベース正極をそれぞれ使用した単室型固体電解質型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の固体電解質型燃料電池は、ニッケル-ジルコニアサーメット負極に水素やメタンなどの燃料ガス、LSM正極に空気を別々に供給する二室型方式でなければ、発電することかできなかった。このため、ガスシール材やセパレータ材を必要として装置が複雑になるばかりか、これらとジルコニア電解質、正極、負極間の固相反応により劣化を起し、電池の寿命が短かった。

【0003】また、この欠点を解決しようと、燃料ガスと空気を予め混合し、このガス中で発電できる、単室型方式の固体電解質型燃料電池が開発されたが、酸素イオン伝導性固体電解質の電極にパラジウムもしくは白金負極、金正極といった非実用的な電極部材を使用しなければならなかった（特許2810977号公報参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようと

する課題は、燃料ガスと空気からなる混合ガス中で発電可能な単室型方式の固体電解質型燃料電池において、例えば、安定化ジルコニア電解質を固体電解質として用い、安価なニッケルベース負極とLSMベース正極をそれぞれ使用することにより、電池の長寿命化と低コスト化を同時に達成することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記従来技術を鑑みて、非実用的な電極を使用せずに、単室型方式で高出力発電が可能な単室型固体電解質型燃料電池を開発することを目標として検討を積み重ねた結果、安定化ジルコニア電解質を酸素イオン伝導性固体電解質として、ニッケルベース負極、酸化マンガンランタンベース正極をそれぞれ使用した燃料電池でも、実用レベルで要求される発電特性を得ることが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】本第1発明の単室型固体電解質型燃料電池は、酸素イオン伝導性固体電解質の片面にニッケルからなる電極もしくはニッケルに各種金属酸化物を添加した電極、もう片面にストロンチウムをドーブした酸化マンガンランタン（以下、LSMと略す。）からなる電極もしくはLSMに各種金属酸化物を添加した電極を取り付けた単室型電池構造を持ち、メタンをはじめとする低級炭化水素と空気の混合ガスを導入することにより、均一ガス中でも電圧が得られ、電流を安定に取り出すことが可能なことを特徴とする。

【0007】本第2発明の単室型固体電解質型燃料電池は、酸素イオン伝導性固体電解質の同一面にニッケルからなる電極もしくはニッケルに各種金属酸化物を添加した電極と、ストロンチウムをドーブしたLSMからなる電極もしくはLSMに各種金属酸化物を添加した電極とを取り付けた単室型電池構造を持ち、メタンをはじめとする低級炭化水素と空気の混合ガスを導入することにより、均一ガス中でも電圧が得られ、電流を安定に取り出すことが可能なことを特徴とする。

【0008】本発明は、固体電解質の電極材として、負極にニッケル、正極にLSMから構成される固体電解質型燃料電池が燃料ガスと空気の混合ガス中でも発電できることを実証するとともに、さらなる高出力化のためにニッケルとLSM電極を修飾するものである。すなわち、上記課題を解決するための本発明の態様は、ニッケルがパラジウムや白金、またLSMが金に代替できるような発電条件を見出すとともに、これらの電極材が持つ電極反応抵抗を低減するために、それらにそれぞれ各種酸化物を添加することである。

【0009】本発明において、電解質としてはイットリア安定化ジルコニアが好ましい。また、負極にはニッケルもしくはこれに各種酸化物を混合添加した電極材、正極にはLSMもしくはこれに各種酸化物を混合添加した電極材がそれぞれ使用される。安定化ジルコニアは従来

から行われている焼結方法に従い、緻密なセラミックスとして調整したものである。また、ニッケルベース負極は、酸化ニッケルもしくはこれに5から40wt%の各種酸化物を適当な有機溶媒の中で混合粉碎した後、ペースト状にしたものを安定化ジルコニア表面にスクリーン印刷し、1000から1450℃で焼き付け処理を行ったものである。さらに、LSMベース電極は、LSMもしくはこれに5から40wt%の各種酸化物を混合したものを負極と同様な方法で、ペースト状に加工し、安定化ジルコニア裏面もしくは負極と同一面に印刷した後、焼き付け処理を行ったものである。ここで、上記各種酸化物としては、負極用酸化物にはガドリニウムをドーブした酸化セリウム、正極用酸化物には二酸化マンガンを好適なものとしてあげられるが、これに限らず、これと同効のものであれば使用できることはいうまでもない。電解質の厚みと正極及び負極の電極面積は、特に限定されるものではないが、電解質の厚みについては0.1から1mm、電極面積については0.1から50cm²が好適な例としてあげられる。尚、本発明に於ける電極材料は、固体電解質として安定化ジルコニア以外に、ランタンガレート系酸化物、セリア系酸化物、バリウムセレート系酸化物等に対しても同様の効果が得られる。

【0010】本発明において、作動条件としては、上記電池を700から1000℃といった高温領域に加熱し、そこへ各種低級炭化水素と酸素の部分酸化反応が起こる最適な組成比を持った混合ガスを導入して、正極及び負極端子から電力を取り出すものである。上記各種炭化水素としては、特に限定されないが、メタン、エタン、プロパン等が好適なものとしてあげられる。

【0011】

【発明の実施の形態】〔実施例〕次に、本発明の実施例を図面にに基づき具体的に説明するが、本発明は当該実施例のみに限定されるものではない。図1は、ニッケルまたはLSM電極に添加する最適な酸化物を別々に探索するための二室型燃料電池装置の一例であって、固体電解質1は安定化ジルコニア、作動電極2はニッケル+各種酸化物作動電極、もしくはLSM+各種酸化物作動電極、対電極3は白金対電極、参照電極4は白金参照電極である。この装置を700から1000℃に加熱し、作動電極にはメタンと空気の混合ガス（メタン：酸素＝1：1）を導入し、対電極と参照電極は雰囲気空気にさらしてある。

【0012】実施例1として、円盤状の電解質（4mm直径、1mm厚さ）の下面にニッケル+10wt%各種酸化物作動電極（0.5cm²面積）、上面に白金対電極（0.5cm²面積）、側面に白金参照電極をそれぞれ取り付け、アノード分極を行った際の結果を図2に示す。ただし、電圧には、電極反応抵抗だけではなくオーム抵抗による電圧降下が含まれている。

【0013】図2の電流電圧曲線からわかるように、ニ

ッケル電極、もしくはこれに酸化物を添加した電極のいずれでもメタンと空気の混合ガスに対して800mV以上の電圧を示し、これらの電極が従来まで使用されていたパラジウムや白金電極と同様に、メタンの部分酸化反応を引き起こす負極として作動できることが確認された。また、上記電極を分極していくと、電池の内部抵抗に基づき、電圧が次第に正の方向に降下していったが、ガドリニウムドーブの酸化セリウムを添加したニッケル電極が最も小さな電圧降下を示した。

【0014】実施例2として、円盤状の電解質（4mm直径、1mm厚さ）の下面にLSM+10wt%各種酸化物作動電極（0.5cm²面積）、上面に白金対電極（0.5cm²面積）、側面に白金参照電極をそれぞれ取り付け、カソード分極を行った際の結果を図3に示す。ただし、電圧には、電極反応抵抗だけではなくオーム抵抗による電圧降下が含まれている。

【0015】図3の電流電圧曲線からわかるように、LSM電極、もしくはこれに酸化物を添加した電極のいずれでもメタンと空気の混合ガスに対して約0mVの電圧を示し、これらの電極が従来まで使用されていた金電極と同様に、メタンの部分酸化反応を引き起こさない正極として作動できることが確認された。

【0016】また、上記電極を分極していくと、電池の内部抵抗に基づき、電圧が次第に負の方向に降下していったが、二酸化マンガンを添加したLSM電極が最も小さな電圧降下を示した。以上の二つの結果より、負極としてガドリニウムドーブの酸化セリウムを添加したニッケル電極、正極として二酸化マンガンを添加したLSM電極が最適であることがわかった。

【0017】図4は、上記二つの電極を使用した燃料電池の発電特性を評価するための単室型燃料電池装置の実施例の一例であって、固体電解質1は安定化ジルコニア、負極4はガドリニウムドーブの酸化セリウムを添加したニッケル電極、正極5は二酸化マンガンを添加したLSM電極である。この装置を700から1000℃に加熱し、燃料ガスと空気の混合ガスを図4の左から右に導入した。

【0018】実施例として、円盤状の電解質（14mm直径、0.5mm厚さ）の上面にニッケル電極もしくはニッケルとガドリニウムをドーブした酸化セリウム混合電極（0.5cm²面積）、下面にLSM電極もしくはLSMと二酸化マンガ混合電極（0.5cm²面積）をそれぞれ取り付けた単室型燃料電池にメタンと空気の混合ガス（メタン：酸素＝1：1）を温度950℃で導入した際の結果を図5に示す。

【0019】図5の放電特性からわかるように、どちらの電池でもパラジウムや白金負極と金正極を使用していないにもかかわらず、混合ガス中で800mV以上の大きな電圧を発生できることが確認された。また、何も添加していないニッケル負極とLSM正極のままでも、2

00mA以上の電流を取り出すことができ、しかも最適な酸化物をそれぞれ添加したことにより、さらに大きな400mAの電流を取り出せることが可能となった。

【0020】本発明の単室型固体電解質型燃料電池は、低級炭化水素と空気の混合ガス中でも、燃料電池として発電することが可能であるため、電池構造が単純化され、周辺材料を少なくできる。また、正極と負極を電解質の同一面上に配置すれば、電解質を薄膜化せずに、電極間距離を狭くするだけで容易に電池のオーム抵抗を低減できる。しかも、この発電には、非実用的な固体電解質、正極、及び負極を使用する必要がなく、電池の長寿命と低コストの両方が期待できる。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、本各発明の単室型固体電解質型燃料電池は、装置構造の簡易さ、電池の長寿命化と低コスト化などが可能となり、燃料電池の実用化を容易にし、またその設置場所や利用用途を広げる波

及効果を持つ。

【図面の簡単な説明】

【図1】 正及び負極材の探索を独立して行う二室型燃料電池の説明図である。

【図2】 ニッケル+酸化物電極の950℃におけるアノード分極特性の説明図である。

【図3】 LSM+酸化物電極の950℃におけるカソード分極特性の説明図である。

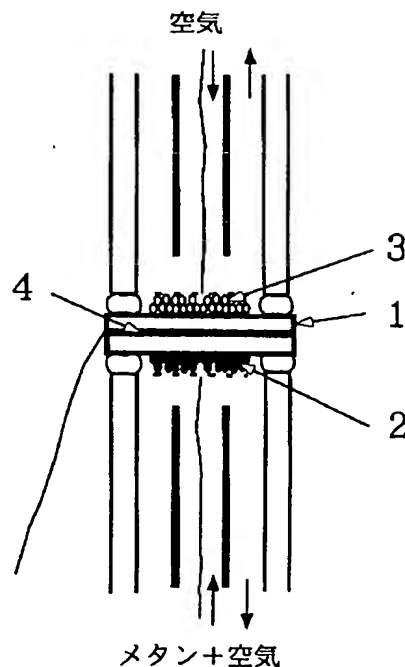
【図4】 単室型方式のニッケルベース負極、LSMベース正極、安定化ジルコニア電解質を用いた単室型固体電解質型燃料電池の説明図である。

【図5】 単室型方式のニッケルベース負極、LSMベース正極、安定化ジルコニア電解質型燃料電池の950℃における放電特性の説明図である。

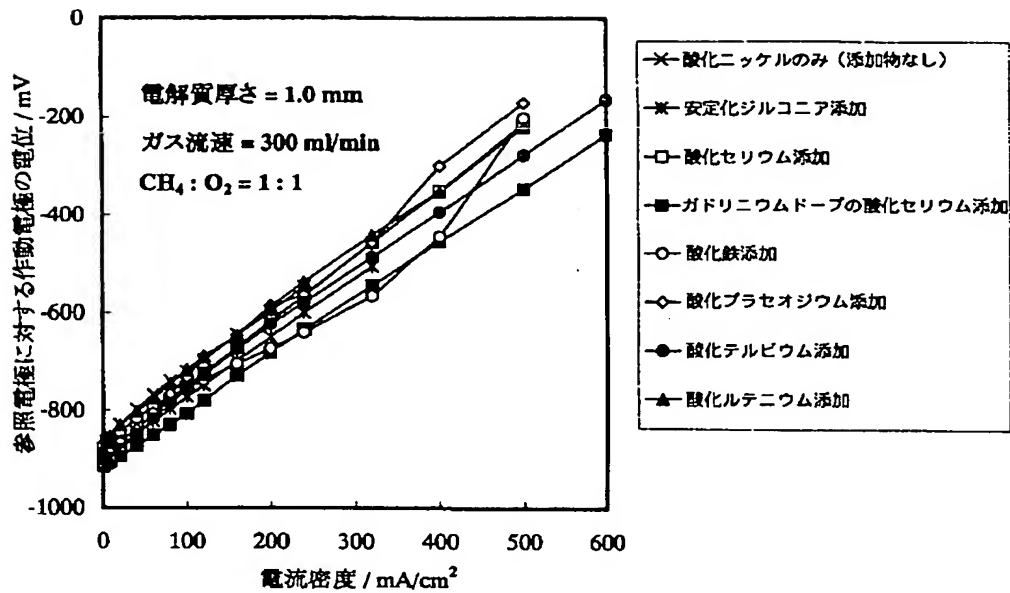
【符号の説明】

1；固体電解質、2；作動電極、3；対電極、4；参照電極、5；正極、6；負極。

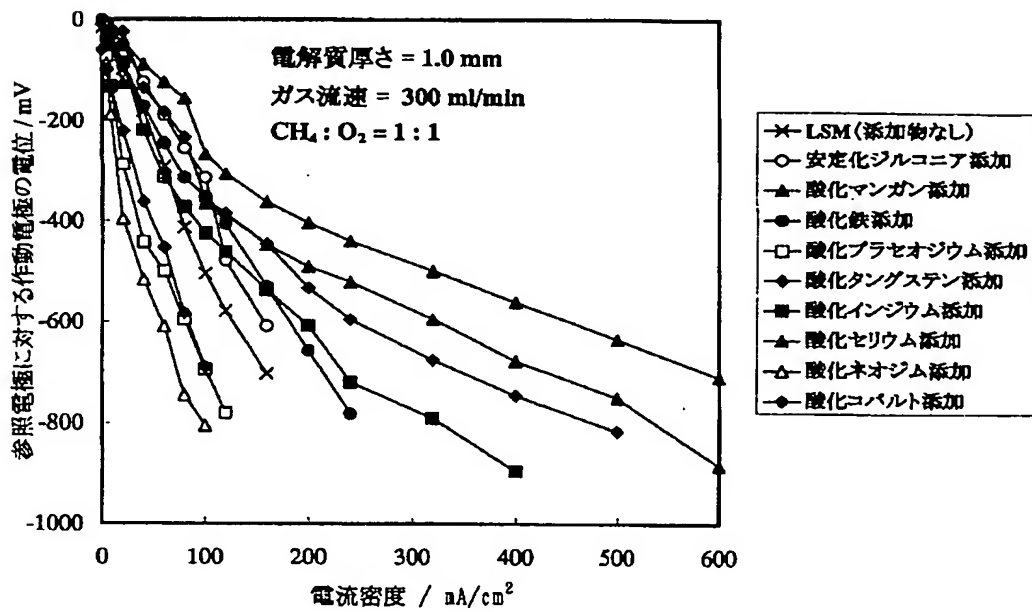
【図1】



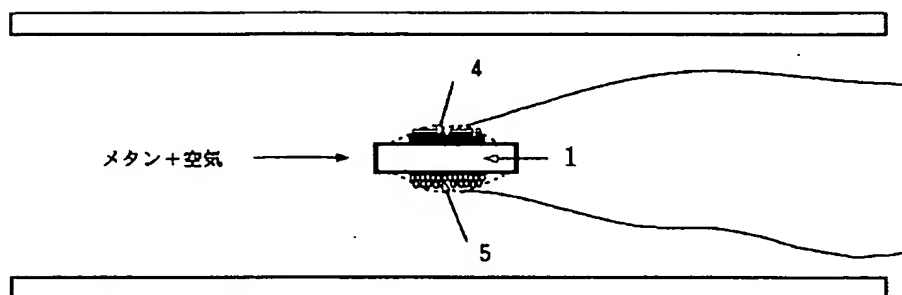
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

